

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-003448**

(43)Date of publication of application : **07.01.1997**

(51)Int.Cl. **C09K 11/06**
H05B 33/14
H05B 33/22

(21)Application
number :

07-157300

(71)Applicant :

TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : **23.06.1995**

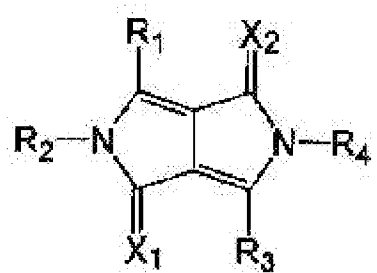
(72)Inventor : **ENOKIDA TOSHIO**
TAMANO MICHIKO

**(54) ELECTRON-TRANSPORTING MATERIAL FOR ORGANIC
ELECTROLUMINESCENT
ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT
USING THE SAME**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electroluminescent element high in brightness, luminous efficiency and reliability and reduced in deterioration of luminescence from an electron-transporting material having excellent electron transportation and good efficiency of electron injection from the cathode.

CONSTITUTION: The electron-transporting material for an organic electroluminescent element of the formula [R1 to R4 are each H, a (substituted) aliphatic group, a (substituted) aliphatic ring, a (substituted) homocyclic aromatic ring, a (substituted) heterocyclic ring; X1 to X2 are each O, S, dicyanomethylene] is obtained. The electroluminescent element is provided between a pair of electrodes with an organic thin film having a light-emitting layer or the light emitting layer and an electron-injecting layer containing this material.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-3448

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	
33/22			33/22	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平7-157300

(22)出願日 平成7年(1995)6月23日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用電子輸送材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

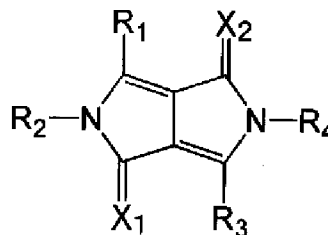
(57)【要約】

【目的】 電子輸送性が優れ、陰極からの注入効率が良好な電子輸送材料により、高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【構成】 一对の電極間に、発光層または発光層および電子注入層を含む複数層の有機化合物薄膜よりなる層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記発光層もしくは上記電子注入層が、一般式〔1〕の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕

【化1】



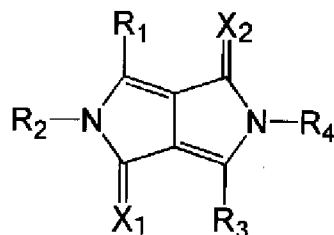
[式中、R¹～R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、脂肪族式環基、炭素環式芳香族環基、複素環基を表す。X¹、X²は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子もしくはジシアノメチレン基を表す。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用電子輸送材料。

一般式〔1〕

【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子もしくはジシアノメチレン基を表す。〕

【請求項2】 一对の電極間に、発光層または発光層および電子注入層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記発光層もしくは上記電子注入層が、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用電子輸送材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 更に正孔注入層を設ける請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ピロロ〔3, 4-c〕ピロール骨格を有する化合物を、平面光源や発光表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子の電子注入層に利用することである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】 従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、ア

ミン化合物を正孔注入層として積層させて高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数100 cd/m²、最大発光効率は1.5 lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】 有機EL素子の有機層の正孔輸送材料としては、陽極からの正孔注入効率が良く、注入された正孔を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、正孔移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。電子輸送材料としては、陰極からの電子注入効率が良く、注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、電子親和力が大きく、電子移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。

【0005】 現在までに提案された正孔輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3, 189, 447号）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号、特開昭54-59, 143号、米国特許第4, 150, 978号）、トリアリールピラゾリン誘導体（米国特許第3, 820, 989号、特開昭51-93, 224号、特開昭55-108, 667号）、アリールアミン誘導体（米国特許第3, 180, 730号、米国特許第4, 232, 103号、特開昭55-144, 250号、特開昭56-119, 132号）、スチルベン誘導体（特開昭58-190, 953号、特開昭59-195, 658号）等がある。

【0006】 また、電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号、特開平3-791号）、キナクリドン誘導体（特開平6-330031号）等があるが、この電子輸送材料使用した有機EL素子の陰極から有機層への電子注入特性は充分ではなかった。

【0007】 現在までの有機EL素子は、構成を改善することにより発光効率は改良されているが、未だ充分な素子寿命は有していない。特に、陰極金属と有機層界面の接触による注入効率が低く、電極に接触した有機層の耐熱性等も大きな問題になっている。そのため、より高い発光効率であり、長寿命の有機EL素子の開発のために、電子注入および電子輸送材料の開発が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、優れた電子輸送能力を有し、耐久性のある電子輸送材料を提供することにより、さらに該電子輸送材料を使用した高輝度、長寿命の有機EL素子を提供することを目的とする。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される少なくとも一種の電子輸送材料を使用した有機EL素子が、電子輸送能力が大きく、繰り返し使用時の

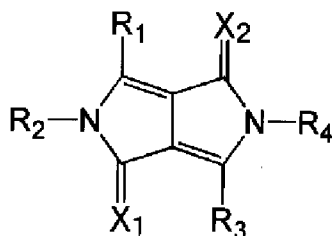
寿命安定性も優れていることを見だし本発明に至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用電子輸送材料である。

一般式〔1〕

【化2】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子もしくはジシ

アノメチレン基を表す。〕

【0010】更に本発明は、一対の電極間に、発光層または発光層および電子注入層を含む複数層の有機化合物薄膜よりなる層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記発光層もしくは上記電子注入層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用電子輸送材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0011】更に本発明は、更に正孔注入層を設ける上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0012】本発明の一般式〔1〕で示される化合物の $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。脂肪族基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等がある。脂肪族式環基の具体例としては、シクロヘキシル環、メチルシクロヘキシル環等がある。炭素環式芳香族環基の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、9,10-ジフェニルアントラセン環、ピレン環等がある。複素環の具体例としては、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、インドール環、カルバゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、キノキサリン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルフォリン環、ピペラジン環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール

環、ベンゾチアゾール環、ベンゾトリアゾール環等がある。

【0013】上記記載の環の置換基の具体例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル基、2-メトキシエチル基等の置換もしくは未置換の脂肪族基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等の置換もしくは未置換の脂肪族環基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等の置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシ基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビス(アセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、ピ

リジン基、ピラジン基、ピリミジン基、ピリダジン基、
トリアジン基、インドール基、キノリン基、アクリジン
基、ピロリジン基、ジオキサン基、ビペリジン基、モル
フォリン基、ビペラジン基、トリチアン基等の複素環基
等がある。

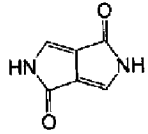
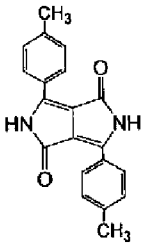
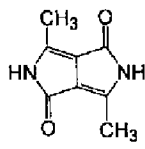
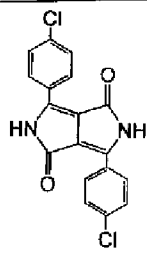
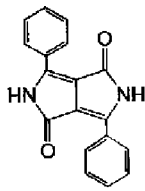
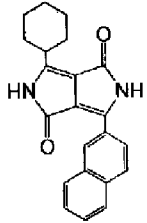
【0014】一般式〔1〕で示されるピロロ〔3，4-
c〕ピロール化合物は、例えば、特開昭58-2100*

*84号公報、特開昭59-24758号公報記載の方法
により合成される。

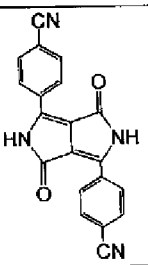
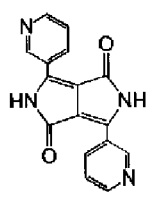
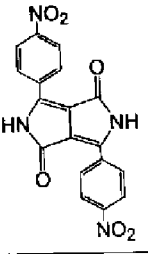
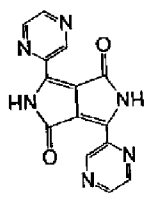
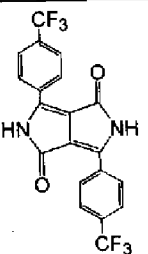
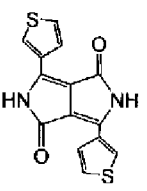
【0015】以下に、本発明の化合物の代表例を表1に
具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定され
るものではない。

【0016】

【表1】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
(1)		(4)	
(2)		(5)	
(3)		(6)	

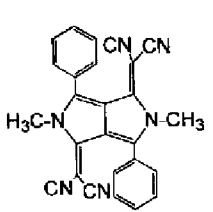
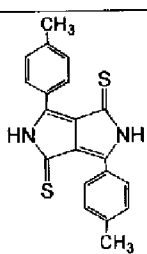
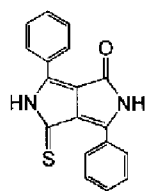
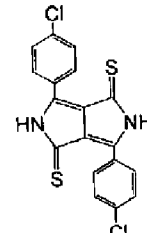
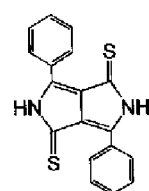
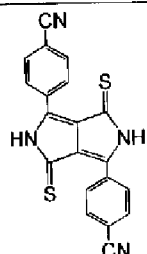
【0017】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
(7)		(10)	
(8)		(11)	
(9)		(12)	

【0018】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
(13)		(16)	
(14)		(17)	
(15)		(18)	

【0019】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
(19)		(22)	
(20)		(23)	
(21)		(24)	

【0020】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
(25)		(28)	
(26)		(29)	
(27)		(30)	

【0021】本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、同一層内で単独で用いても混合して用いても良い。また、他の正孔もしくは電子輸送性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の化合物は、電子輸送能力および陰極からの電子注入性が高いので、有機EL素子の電子注入層に極めて有効に使用することができる。

【0022】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔輸送材料もしくは電子輸送材料を含有しても良い。発光材料が、正孔輸送性もしくは電子輸送性を有している場合もある。多層型は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）等の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式〔1〕の化合物は、大きな電子輸送能力を持っているので、発光層と陰極との間の電子注入層の電子輸送材料として使用できる。

【0023】発光層には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕の化合物に加えて、発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料や電子輸送材料を使用することもできる。（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）の順で積層さ

30 *れた有機薄膜二層構造の場合、発光層と正孔注入層を分離している。この構造により、正孔注入層から発光層への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子輸送材料を添加することが望ましい。（陽極／発光層／電子注入層／陰極）の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と電子注入層を分離している。この構造により、電子注入層から発光層への電子注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が正孔輸送性であること、または発光層中に正孔輸送材料を添加することが望ましい。

40 【0024】また、有機薄膜三層構造の場合、発光層、正孔注入層、電子注入層を有し、発光層での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。このような多層構造の素子においても、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を組み合わせ使用することが出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層により形成されても良い。正孔注入層が二層以上の場合、陽極に接している層を正孔注入層、その正孔注入層と発光層との間の層を正孔輸送層と呼び、電子

注入層が二層以上の場合、陰極に接している層を電子注入層、その電子注入層と発光層との間の層を電子輸送層と呼ぶ例が多い。

【0025】陽極に使用される導電性物質としては、4 eVより大きな仕事関数を持つ金属が適しており、Au、Pt、Ag、Cu等の金属、金属合金、ITO、NESAもしくはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0026】陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つ金属もしくは金属合金が適している。その材料としては、Al、In、Mg、Li等の金属、もしくは、Mg/Ag、Li/Al、Mg/In等の合金が挙げられる。陽極および陰極は、必要であれば二層以上で形成されていても良い。陽極および陰極は公知の成膜法により作製される。

【0027】有機EL素子では、効率良く発光させるために、陰極もしくは陽極のうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが好ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性物質を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面側の電極の光透過率は10%以上が望ましい。

【0028】基板は機械的、熱的強度を有し透明なものであれば良いが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルフォン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【0029】本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度を得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているであるが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0030】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれでも良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用する。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0031】本発明の有機EL素子は、発光層、電子注

入層において、必要があれば、一般式〔1〕の化合物に加えて、公知の発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料、電子輸送材料を使用することもできる。

【0032】公知の発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0033】本発明の有機EL素子に使用できる正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン、ナフタロシアニン、ボルフィリン、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0034】本発明の有機EL素子に使用できる電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔輸送材料に電子受容物質を、電子輸送材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0035】本発明の一般式〔1〕の化合物は、発光層と陰極との間の少なくとも一層に使用することができ、一般式〔1〕の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも1種

17

が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0036】以上のように、本発明の有機EL素子に一般式〔1〕の化合物を用いて、電子の輸送能力および陰極面からの電子の注入効率を向上させ、発光効率と発光輝度を高くできた。また、電子注入効率が高いために非常に安定であり、その結果低い駆動電流で高い発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった寿命も大幅に低下させることができた。

【0037】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(13)、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体、 $N, N'-(4\text{-メチルフェニル})-N, N'-(4\text{-n-ブチルフェニル})\text{-フェナントレン-9, 10-ジアミン}$ 、ポリカーボネート樹脂(帝人化成：パンライトL-1250)を1:3:2:5の比率でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1の比率で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで 120cd/m^2 の発光が得られた。次に、 3mA/cm^2 の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が1000時間以上保持された。

【0039】比較例1

化合物(13)を使用しない以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで 65cd/m^2 の発光が得られた。実施例1と同様の寿命試験の結果、30時間で初期輝度の1/2以下まで劣化した。

【0040】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、 $N, N'-(4\text{-メチルフェニル})-N, N'-(4\text{-n-ブチルフェニル})\text{-フェナントレン-9, 10-ジアミン}$ をテトラ

18

ヒドロフランに溶解させ、スピンコーティングにより膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体と化合物(5)を3:1の比率で真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで 500cd/m^2 の発光が得られた。次に、 3mA/cm^2 の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が1000時間以上保持された。

【0041】比較例2

化合物(5)を使用しない以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで 110cd/m^2 の発光が得られた。実施例2と同様の寿命試験の結果、100時間で初期輝度の1/2以下まで劣化した。

【0042】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、 $N, N'-(4\text{-メチルフェニル})-N, N'-(4\text{-n-ブチルフェニル})\text{-フェナントレン-9, 10-ジアミン}$ を真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、化合物(24)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで 600cd/m^2 の発光が得られた。次に、 3mA/cm^2 の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が1000時間以上保持された。

【0043】実施例4～

化合物(24)に代えて表2に示した化合物を使用し、真空蒸着により膜厚30nmの電子注入層を作成する以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。それぞれの有機EL素子の発光輝度を表2に示す。次に、 3mA/cm^2 の電流密度で、これらの素子を連続して発光させた寿命試験の結果、全ての素子において、初期輝度の1/2以上の発光輝度が1000時間以上保持された。

【0044】

【表2】

実施例	化合物	輝度 (cd/m ²)
4	(2)	580
5	(3)	650
6	(8)	610
7	(9)	690
8	(10)	700
9	(11)	680
10	(16)	650
11	(17)	660
12	(18)	600
13	(20)	650
14	(21)	680
15	(24)	700
16	(27)	700
17	(30)	650

【0045】実施例15～27

化合物(24)に代えて表3に示した化合物を使用し、エタノールに溶解させて、スピンコーティングにより膜厚30nmの電子注入層を得た以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。それぞれの有機EL素子の発光輝度を表2に示す。次に、3mA/cm²の*

*電流密度で、これらの素子を連続して発光させた寿命試験の結果、全ての素子において、初期輝度の1/2以上の発光輝度が1000時間以上保持された。

【0046】

【表3】

実施例	化合物	輝度 (cd/m ²)
18	(13)	650
19	(14)	600
20	(15)	610
21	(19)	710
22	(26)	660
23	(28)	650
24	(29)	630

【0047】比較例3

化合物(24)を使用しない以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで150cd/m²の発光が得られた。実施例3と同様の寿命試験の結果、100時間で初期輝度の1/2以下まで劣化した。

【0048】本発明の有機EL素子は、発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0049】

【発明の効果】本発明により、優れた電子輸送能力、陰※

※極からの注入効率が良好な化合物を電子注入層もしくは発光層に使用することにより、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。また、フタロシアニン窒素類自体に可溶性の置換基を導入したので、有機溶剤に可溶になり、薄い均一な膜を塗工形成することが可能となった。また、アルコール類等の有機溶剤にも高い溶解性を有しているので、有機薄膜を積層する際にも下層を溶解もしくは浸食することなしに必要な薄膜を形成させることが可能になった。また、蒸着膜も、薄膜形成後の凝集を防止して、素子の劣化を防ぐことが可能となり、安定した電子輸送特性が得られた。

【手続補正書】

【提出日】平成7年7月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】実施例4～17

化合物(24)に代えて表2に示した化合物を使用し、真空蒸着により膜厚30nmの電子注入層を作成する以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。それぞれの有機EL素子の発光輝度を表2に示す。次に、 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、これらの素子を連続して発光させた寿命試験の結果、全ての素子において、初期輝度の1/2以上の発光輝度が1000時間以上保持された。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】実施例18～24

化合物(24)に代えて表3に示した化合物を使用し、エタノールに溶解させて、スピンコーティングにより膜厚30nmの電子注入層を得た以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。それぞれの有機EL素子の発光輝度を表2に示す。次に、 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、これらの素子を連続して発光させた寿命試験の結果、全ての素子において、初期輝度の1/2以上の発光輝度が1000時間以上保持された。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】

【発明の効果】本発明により、優れた電子輸送能力、陰極からの注入効率が良好な化合物を電子注入層もしくは発光層に使用することにより、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。